



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09241875 A**(43) Date of publication of application: **16.09.97**(51) Int. Cl. **C23G 1/10**(21) Application number: **08049698**(22) Date of filing: **-07.03.96**(71) Applicant: **NIKKO KINZOKU KK**(72) Inventor: **SAKAZUME TAKAO  
YUKI NORIO**(54) **PICKLING SOLUTION FOR TITANIUM OR  
TITANIUM ALLOY AND PICKLING METHOD**

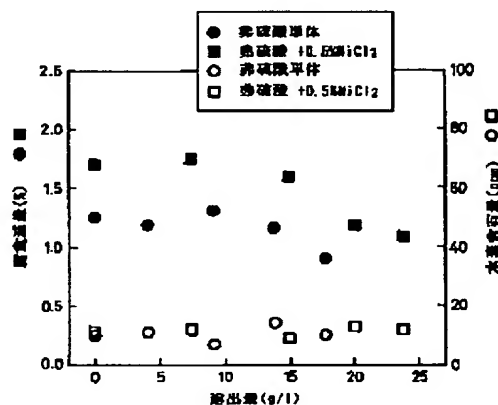
treatment is difficult is not generated.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To execute effective pickling treatment and to control the absorption of hydrogen by adding at least one kind of nickel ions and cobalt ions to a mixed aq. soln. of hydrofluoric acid and sulfuric acid to form into a pickling soln. for titanium (alloy).

**SOLUTION:** The mixed aq. soln. of hydrofluoric acid and sulfuric acid contg. no nitric acid is mixed with nickel ions and cobalt ions by 0.1 to 5wt.% to form into a pickling soln. When the concn. of the ions to be added is less than 0.1wt.%, the effect of controlling the amt. of hydrogen to be absorbed does not shown. When the concn. of the ions to be added exceeds 5wt.%, the loss in corrosion increases and the effect of controlling the amt. of hydrogen to be absorbed is saturated, therefore it is uneconomical. At the time of subjecting the titanium (alloy) to hot working and heat treatment, oxidized scales are generated on the surface. When this pickling soln. is used in the case the scales are removed by a pickling soln., nitrogen oxide having a problem from the viewpoint of environment and whose



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241875

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 2 3 G 1/10

識別記号

庁内整理番号

F I

C 2 3 G 1/10

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-49698

(22) 出願日 平成8年(1996)3月7日

(71) 出願人 592258063

日鉱金属株式会社

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72) 発明者 坂爪 孝郎

神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日鉱金属株式会社倉見工場内

(72) 発明者 結城 典夫

神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日鉱金属株式会社倉見工場内

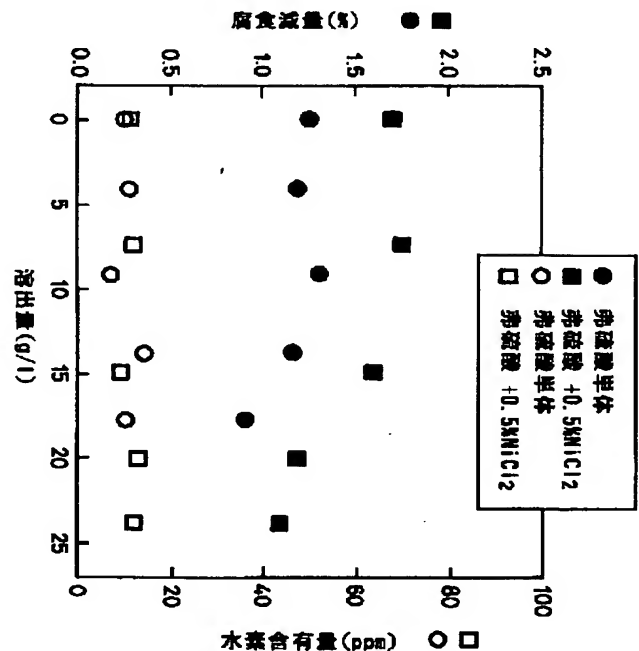
(74) 代理人 弁理士 村井 卓雄

(54) 【発明の名称】 チタンまたはチタン合金の酸洗液及び酸洗法

(57) 【要約】

【課題】 チタンの酸洗に際し水素の吸収を少なくし、かつ処理廃液は環境汚染の原因となる窒素を含有しないものとする。

【解決手段】 硝酸を含有しない弗化水素酸-硫酸の混合水溶液にニッケルイオン及びコバルトイオンの少なくとも1種を添加する。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 硝酸を含有しない弗化水素酸-硫酸の混合水溶液を用いるチタンまたはチタン合金の酸洗液において、ニッケルイオン及びコバルトイオンの少なくとも 1 種を添加したことを特徴とするチタンまたはチタンの合金の酸洗液。

【請求項 2】 前記添加イオン濃度を 0.1 ~ 5.0 wt % とすることを特徴とする請求項 1 記載の酸洗液。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の酸洗液とチタンまたはチタン合金を接触させる酸洗法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、窒素酸化物の発生する硝酸を含有せずにチタン及びチタン合金の酸洗を効率的に行い、且つ、水素吸収を抑制する酸洗液及び酸洗法に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】チタン及びチタン合金は、優れた比強度、耐食性及び耐熱性を保持していることから、航空機材料、各種化学プラント等広域な用途に利用されており、その範囲は拡大しつつある。

【0003】チタン及びチタン合金（以下「チタン」と称する）は、熱間加工、熱処理等によりその表面に酸化スケール（以下「スケール」と称する）を生じる。このスケールは、その後の冷間加工等に悪影響を及ぼすため除去しなければならず、従来より脱スケールする事が行われている。この脱スケールは、ショットブラスト等の機械的処理、酸洗等の化学的処理によって行われている。この酸洗には、従来より弗化水素酸-硝酸、弗化水素酸-塩酸-過酸化水素あるいは弗化水素酸-硫酸など 30 が用いられてきた。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの酸洗液には次のような問題点がある。弗化水素酸-硝酸を用いた場合には、硝酸の分解により窒素酸化物が発生しこれが COD の増大を招いて環境問題となる。また、COD 低減処理は困難であり、環境問題対策として設備投資が必要となる。一方、弗化水素酸-塩酸-過酸化水素を用いた場合には、過酸化水素の分解を防止するため酸洗液を冷却することを必要とし、しかも、この冷却においてもその分解を完全には防止し得ず、常に過酸化水素の補給が必要となる。また、弗化水素酸-硫酸を用いた場合には、弗化水素酸-硝酸と比較し約 2 倍の腐食速度を得ることができ、効率的に処理することが可能であるが、酸洗によりチタンが水素を吸収してしまう。

【0005】本出願人は、弗化水素酸-硫酸系酸洗液を使用するチタンの酸洗法においてチタンに貴金属電位を加えることによりチタンの水素吸収量を少なくする方法を提案している（特開昭 63-35800 号公報）が、チタンを電極に接続して酸洗を行うことは効率の低下を

招く。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】本発明は、上記状況を鑑み鋭意検討の結果成されたものであり、その目的は、窒素酸化物が発生する硝酸を含有せず、効率的な処理が可能で、且つ、水素の吸収を抑制する酸洗液を提供することにある。

【0007】本発明者らは、上述した課題解決のため弗化水素酸-硫酸の混合水溶液（以下「弗硫酸」と称する）への添加剤であって上記した電位印加と同等の効果を達成できる添加剤について検討を進めた結果、次の事が見出された。

【0008】添加剤として塩化第 2 鉄を選定した場合、1.0 vol % までの添加では効果は認められず、それ以上の添加では水素吸収量は抑制されるものの、同時にチタンの腐食速度も減少し、5.0 vol % 添加ではほとんど腐食されない。腐食速度が減少する事は酸洗処理時間が増す事につながり、生産性が悪化する事となる。

【0009】添加剤として過酸化水素を選定した場合、1.0 vol % 以上の添加において水素吸収量は抑制され、5.0 vol % 添加ではほぼ吸収しなくなる。しかし、上述のように過酸化水素は分解され易いために常に補給する必要がある、作業上の負荷が増す。また、5.0 vol % の添加においては弗硫酸単体と比較しチタンの腐食減量が約 40 % に減じ生産性が悪化する事となる。

【0010】添加剤として硝酸を選定した場合、1.0 vol % 以上の添加にてほぼ水素は吸収されなくなる。しかし、上述のように硝酸を用いた場合、硝酸の分解による窒素酸化物が発生し、環境問題対策として設備投資が必要となるため、好ましくない。また、上記した 2 種類の添加剤と同様、弗硫酸単体と比較し添加により腐食減量は減じ 1.0 vol % の添加において約 60 % に減ずる。

【0011】以上、弗硫酸中に添加する添加剤として一般的に知られる 3 種類の酸化剤について検討したが、上述したように各々の添加剤につき種々の問題があることが判明した。

【0012】次に本発明者らは添加剤として鉄イオン以外の金属イオンに着目し検討したところ、腐食速度を増し、且つ、水素吸収量を抑制し得る当該添加剤としてニッケルイオン及びコバルトイオンが有効であることを見いだした。

【0013】斯くして本発明は上記知見に基づいてなされたものであり、窒素酸化物の発生する硝酸を含有せず、効率的な処理が可能で、且つ、水素の吸収を抑制することを特徴とする酸洗液を提供するものである。

【0014】本発明のチタンまたはチタン合金の酸洗液においては弗硫酸中への添加剤としてニッケルイオンもしくはコバルトイオンあるいは両者を好ましくは 0.1 ~

5. 0wt%添加することにより、効率的な処理が可能となり、且つ水素吸収を抑制し得ることが可能となる。また、環境上問題があり処理が困難な窒素酸化物を発生させないことを特徴とする。

【0015】本発明にて添加イオン濃度の好ましい下限値を0.1wt%としたのは、0.1wt%未満の添加においては弗硫酸単体の場合同様水素を吸収してしまい添加の効果が認められないためである。また、5.0wt%を超える添加においては腐食減量の増加および水素吸収量の抑制に対する効果が飽和し、その添加は非効率的且つ非経済的であるため5.0wt%を好ましい上限とした。より好ましくは0.5~2.0wt%である。添加金属イオンは硫酸塩、硫酸アンモニウム塩、塩化物などの形態で酸洗液に添加されるかあるいは、金属形態で添加して溶解したものでもよい。弗酸及び硫酸の濃度はそれぞれ1~3容量%及び5~15容量%の範囲が酸洗効率が優れている。

【0016】チタンの板、線などを本発明の酸洗液に浸漬し、あるいは酸洗液をスプレーする方法によりチタンと酸洗液を接触させることにより窒素酸化物を発生することなく効率的で、且つ水素吸収を抑制し得るチタンおよびチタン合金の酸洗が可能となる。酸洗液の温度は20~60℃が好ましい。酸洗後は通常の水洗と中和処理を行う。

【0017】本発明の酸洗液はあらゆるチタン系材料を対象として処理することができ、特にチタン合金に対しては腐食減量を増し水素吸収量を著しく低減する効果がある。したがって一定厚さのスケールを除去するために必要な酸洗時間が短くなり、酸洗効率が向上する。酸洗時間が短くなることは水素吸収量を少なくすることにも有効である。また、純チタンに対しては本発明の酸洗液は腐食減量を増大させる効果があるので、一定厚さのスケールを除去する時間が従来の酸洗液より少なくなり、この結果として酸との接触時間にほぼ比例する水素吸収量を少なくすることができる。以下、実施例により本発明を説明する。

#### 【0018】

#### 【実施例】

##### 実施例1

$\beta$ 型チタン合金Ti-15%V-3%Cr-3%Sn-3%Alの冷間圧延板(1.5mm×30mm×30mm)を弗硫酸単体、弗硫酸+0.5wt%NiCl<sub>2</sub>および弗硫酸+0.5wt%CoCl<sub>2</sub>の他表1に示す

液、各1000ml中に常温にて5分間浸漬させた。その結果を図1(表1)に示す。本発明である酸洗液No.1、No.2は比較例としての酸洗液No.3と比較し、腐食減量は65~75%増した。また、浸漬後の水素含有量は約1/5に減じた。

#### 【0019】実施例2

純チタンの冷間圧延板(2mm×65mm×65mm)を弗硫酸単体、弗硫酸+0.5wt%NiCl<sub>2</sub>、各1000ml中に常温にて浸漬し3時間の経時変化を調査した。サンプリングは45分毎に5分間浸漬させ行った。その結果を図2に示す。図2において横軸の溶出量は酸洗液中に溶解したチタンの濃度であり浸漬時間の変化に相当している。図2よりわかるように、弗硫酸単体と比較し本発明の酸洗液である弗硫酸+0.5wt%NiCl<sub>2</sub>での結果は腐食減量が40%増した。また、浸漬後の水素含有量は10ppm前後であり同等であった。

#### 【0020】実施例3

$\beta$ 型チタン合金Ti-15%V-3%Cr-3%Sn-3%Alの冷間圧延板(1.5mm×30mm×30mm)を弗硫酸単体、弗硫酸+0.5wt%NiCl<sub>2</sub>、各1000ml中に常温にて浸漬し3時間の経時変化を調査した。サンプリングは45分毎に5分間浸漬させ行った。その結果を図3に示す。弗硫酸単体と比較し本発明である弗硫酸+0.5wt%NiCl<sub>2</sub>での結果は腐食減量が100~200%増した。また、浸漬後の水素含有量は約1/3に減じた。

#### 【0021】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明によると、チタンの効率的な酸洗処理が可能であり、且つ、水素の吸収を抑制する酸洗液を提供することができる。特に、環境上問題があり処理が困難である窒素酸化物の発生がないことは特筆すべきことである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 $\beta$ 型チタン合金Ti-15%V-3%Cr-3%Sn-3%Alの冷間圧延板の本発明と弗硫酸単体中への浸漬による腐食減量と水素含有量とを比較した図表(表1)である。

【図2】純チタンの冷間圧延板の本発明と弗硫酸単体中への浸漬による経時変化の比較を示すグラフである。

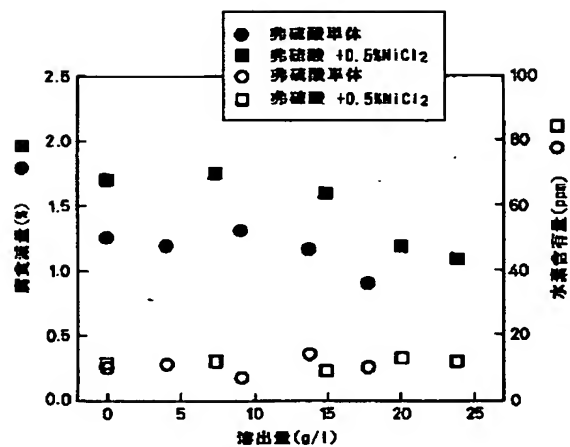
【図3】 $\beta$ 型チタン合金Ti-15%V-3%Cr-3%Sn-3%Alの冷間圧延板の本発明と弗硫酸単体中への浸漬による経時変化の比較を示すグラフである。

【図 1】

表 1 腐食減量と水素含有量の比較

		腐食減量 (%)	水素含有量 (ppm)	備 考
No. 1	弗硫酸 + 0.5wt%NiCl <sub>2</sub>	6.55	320	本発明
No. 2	弗硫酸 + 0.5wt%CoCl <sub>2</sub>	8.27	310	
No. 3	弗硫酸 + 0.5wt%NiCl <sub>2</sub> + 0.5wt%CoCl <sub>2</sub>	6.38	370	
No. 4	弗硫酸 + 3wt%NiCl <sub>2</sub>	8.71	350	
No. 3	弗硫酸単体	3.76	1600	比較例

【図 2】



【図 3】

